



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of)
)
YAMADA et al.)
)
Application Number: 10/699,805)
)
Filed: November 4, 2003)
)
For: MASS SPECTROMETER)
)
ATTORNEY DOCKET NO. NITT.0160)

**Honorable Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231**

LETTER

Sir:

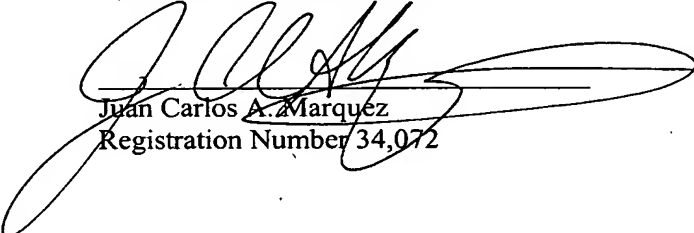
The below-identified communications are submitted in the above-captioned application or proceeding:

- | | | |
|---|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> (X) | Priority Documents ONE (1) | |
| <input checked="" type="checkbox"/> (X) | Request for Priority | <input type="checkbox"/> () Assignment Document |
| <input type="checkbox"/> () | Response to Missing Parts
w/ signed Declaration | <input type="checkbox"/> () Petition under 37 C.F.R. § 1.47(a) |
| | | <input type="checkbox"/> () Check for |

☒ [X] The Commissioner is hereby authorized to charge payment of any fees associated with this communication, including fees under 37 C.F.R. § 1.16 and 1.17 or credit any overpayment to **Deposit Account Number 08-1480**. A duplicate copy of this sheet is attached.

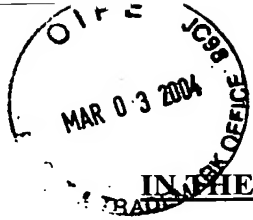
Respectfully submitted,

Stanley P. Fisher
Registration Number 24,344



Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

REED SMITH LLP
3110 Fairview Park Drive
Suite 1400
Falls Church, Virginia 22042
(703) 641-4200
March 3, 2004



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of)
YAMADA et al.)
Application Number: 10/699,805)
Filed: November 4, 2003)
For: MASS SPECTROMETER)
ATTORNEY DOCKET NO. NITT.0160)

Honorable Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

**REQUEST FOR PRIORITY
UNDER 35 U.S.C. § 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Sir:

In the matter of the above-captioned application for a United States patent, notice is hereby given that the Applicant claims the priority date of November 8, 2002, the filing date of the corresponding Japanese patent application 2002-324684.

A certified copy of Japanese patent application 2002-324684 is being submitted herewith. Acknowledgment of receipt of the certified copy is respectfully requested in due course.

Respectfully submitted,

Stanley P. Fisher
Registration Number 24,344


Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

REED SMITH LLP
3110 Fairview Park Drive
Suite 1400
Falls Church, Virginia 22042
(703) 641-4200
March 3, 2004

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application : November 8, 2002
Application Number : Patent Application No. 2002-324684
Applicant (s) : Hitachi, Ltd.

Dated this 24th day of October , 2003

Yasuo Imai
Commissioner,
Patent Office
Certificate No 2003-308843

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 4 6 8 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 4 6 8 4]

出 願 人 株式会社日立製作所
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 8 0 4 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 H02016981A

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/62

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

【氏名】 山田 益義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

【氏名】 和氣 泉

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 質量分析装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次イオン生成用ガスの放電により一次イオンを生成する 1 次イオン生成部と前記一次イオンと試料との反応により前記試料のイオンを生成する 2 次イオン化部とを具備する大気圧化学イオン源と、生成された前記イオンの質量分析を行う質量分析部と、前記 2 次イオン化部に導入する前記試料に混合用ガスを混合する混合部と、前記混合部に流す前記混合用ガスの流量を制御する手段と、前記混合部に流す前記試料の流量を制御する手段とを有し、前記試料と前記混合用ガスとが混合された混合ガスが前記 2 次イオン化部に導入されることを特徴とする質量分析装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の質量分析装置において、前記混合用ガスのイオン化ポテンシャルは、前記試料中の測定対象物質のイオン化ポテンシャルよりも同じか高い、あるいは、前記混合用ガスのプロトン親和力が前記試料中の測定対象物質のプロトン親和力よりも同じか小さいことを特徴とする質量分析装置。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の質量分析装置において、前記試料が、燃料電池に気体又は液体を導入する導入配管、あるいは、前記燃料電池から気体又は液体を排出する排出配管から採取される試料であることを特徴とする質量分析装置。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の質量分析装置において、前記一次イオンを生成するためのガスがアルゴンまたはヘリウムであることを特徴とする質量分析装置。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の質量分析装置において、前記一次イオン生成用ガスの前記 2 次イオン化部への排出流量が (0.1 ~ 0.3) L/min の範囲であることを特徴とする質量分析装置。

【請求項 6】

一次イオン生成用ガスの放電により一次イオンを生成する 1 次イオン生成部と前記一次イオンと燃料電池の正極側のガス排出配管から採取される試料ガスとの反応により前記試料ガスのイオンを生成する 2 次イオン化部とを具備する大気圧化学イオン源と、生成された前記イオンの質量分析を行う質量分析部と、前記 2 次イオン化部に導入する前記試料ガスに混合用ガスを混合する混合部と、前記混合部に流す前記混合用ガスの流量を制御する手段と、前記混合部に流す前記試料ガスの流量を制御する手段とを有し、前記試料ガスと前記混合用ガスとが混合された混合ガスが前記 2 次イオン化部に導入され、前記混合用ガスが、アルゴン、ヘリウム、窒素の何れかであり、前記試料ガス中の水素を検出することを特徴とする質量分析装置。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の質量分析装置において、前記混合部に流す前記混合用ガスの流量が前記混合部に流す前記試料の流量より大であることを特徴とする質量分析装置。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の質量分析装置において、前記一次イオン生成用ガスの前記 2 次イオン化部への排出流量が (0 . 1 ~ 0 . 3) L / m i n の範囲であることを特徴とする質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大気圧化学イオン化により、少ない流量の試料ガス中の不純物の検出を高感度に行なう質量分析装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

G C - P I D (Gas chromatography-photo-ionization detection) 、磁場を用いたセクタ型の質量分析計によるガスの分析装置は周知である。また、水素の検出を行なう半導体センサも周知である。

【 0 0 0 3 】

大気圧化学イオン化質量分析計 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometer: A P C I - M S) は、イオン分子反応を用いてサンプル中に含まれる微量成分を選択的にイオン化し高感度に検出する装置であり、たんばく質解析等のバイオ関係、半導体プロセスにおける不純物分析に用いられている。

【 0 0 0 4 】

イオン源を汚染しやすいガスの分析では、1 次イオン発生部と試料導入部を分離することにより、1 次イオン発生部にクリーンなガスを導入して1 次イオンを生成し、試料導入部に導入されたサンプルガスと1 次イオン発生部で生成した1 次イオンとを混合し、イオン-分子反応によって試料ガス中に含まれる目的物質をイオン化している (特許文献 1 を参照)。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開平 6 - 3 1 0 0 9 1 号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

検査対象とする系をできるだけ乱さずに、検査対象とする系から試料をサンプリングして、検査対象を動的状態に維持した状態で、検査対象とする系の検査を行なう技術が求められている。

【 0 0 0 7 】

例えば、燃料電池の開発では、燃料電池の入口、出口でのガスのマスバランスを調べ発電効率を評価するために、温度、流量等のパラメータを変えて、効率がどのように変化するか確認することが重要な課題となっている。燃料電池の性能を評価するために、燃料電池の入口、出口でのガス成分の分析をオンラインで測定したいという要求が増している。

【 0 0 0 8 】

燃料電池の性能を評価するには、p p m オーダーの高感度な検出能が要求される。半導体センサによる水素の検出感度は 0. 1 % ~ 1 % オーダーであり、感度が不十分である。G C - P I D による分析では、G C による分離プロセスが必要

なため、オンライン型のGCを使用しても最低で数分間隔でしかデータがとれずに、過渡的な燃料電池の運転の評価が行えない。

【0009】

燃料電池の水素濃度をリアルタイムで連続分析可能な、磁場を用いたセクタ型質量分析計が知られており、感度は概ね0.1%オーダーであり、(3~4) L/min (リットル/分) 程度のサンプリング流量を必要としている。

【0010】

燃料電池の運転に必要な水素及び空気の流量は概ね1 L/min程度であり、オンライン分析時のサンプリング流量が多いと、通常運転時の水素及び空気の流量と、オンライン分析時の水素及び空気の流量とが異なることになり、即ち、燃料電池の運転系、燃料電池の性能の正確な評価を行うことが困難になるという課題がある。

【0011】

また、真空下でイオン化を行うEI (Electron Impact) -MS (電子衝撃イオン化質量分析計) では、イオン化時に親イオンから分解したフラグメントイオンを多数生成するため、サンプリングしたガス中の水素に由来したイオンを特定し、正確な濃度を求めることは困難である。

【0012】

従来技術では、検査対象とする系、例えば、燃料電池の運転系を乱すことなく、燃料電池を通常の運転状態に保ったままサンプリングを行なうことには、配慮が為されていなかった。

【0013】

本発明の目的は、少ない流量の試料ガス中の不純物の検出を高感度に行なう質量分析装置を提供し、検査対象とする系をできるだけ乱さずに試料をサンプリングして分析を行なう質量分析装置を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の質量分析装置では、試料中のppmオーダーの測定対象物質の測定を0.1 L/min程度の少ないサンプリング流量で行なう。

【0015】

本発明の質量分析装置では、一次イオン生成用ガス（一次イオンを生成するためのガス、アルゴンまたはヘリウム）の放電により一次イオンを生成する1次イオン生成部と、一次イオンと試料導入口から導入される試料との反応により試料のイオンを生成する2次イオン化部とから構成される大気圧化学2段イオン源を使用する。1次イオン生成部には、一次イオン生成用ガスを導入する導入口と一次イオンを生成するためのガスを排出する排出口とが形成される。1次イオン生成部と2次イオン化部との間には、一次イオンを2次イオン化部へと通過させる孔をもつ引き出し電極が配置される。2次イオン化部は1次イオン化部よりも負圧に保持される。

【0016】

2次イオン化部で生成された試料のイオンは細孔を通して、高真空中に排気された質量分析部に導入され、4重極型質量分析計、イオントラップ型質量分析計、イオントラップ-TOF型（飛行時間型）質量分析計、磁場型質量分析計等の質量分析計により質量分析される。

【0017】

検査対象からサンプリングされた試料は混合部で混合用ガスと混合されほぼ一定の流量（ $1\text{ L}/\text{min}$ ）で2次イオン化部に導入される。混合部に流す混合用ガス及び試料の流量はそれぞれ流量制御手段により流量が制御される。混合部に流す混合用ガスの流量は混合部に流す試料の流量より大きく設定される。例えば、混合部に流す混合用ガスの流量を $0.9\text{ L}/\text{min}$ 以上、混合部に流す試料の流量を $0.1\text{ L}/\text{min}$ 以下とし、混合部で混合されたガスを約 $1\text{ L}/\text{min}$ として、2次イオン化部に導入する。

【0018】

このようにして、検査対象からサンプリングする試料の流量を少なくすることにより、サンプリングによる検査対象に対する影響を少なくできる。なお、一次イオン生成用ガスの2次イオン化部への排出流量を（ $0.1\sim 0.3$ ） $\text{ L}/\text{min}$ の範囲に設定すると、好適な感度が得られる。

【0019】

混合用ガスは試料中の測定対象物質のイオン化を阻害しないものを選択する。イオン化ポテンシャルが測定対象物質のイオン化ポテンシャルよりも同じか高い混合用ガスを使用する、あるいは、プロトン親和力が測定対象物質のプロトン親和力よりも同じか小さい混合用ガスを使用することにより、測定対象物質のイオン化を阻害することなく、少ないサンプリング流量でも混合用ガスの混合による測定対象物質の濃度低下の影響を緩和できる。

【0 0 2 0】

例えば、固体高分子型燃料電池を検査対象とする場合、燃料電池に気体又は液体を導入する導入配管、あるいは、燃料電池から気体又は液体を排出する排出配管から試料が採取される。2 次イオン化部の試料導入口と、上記の導入配管又は排出配管は、採取された試料が流される試料導入配管により接続される。この試料導入配管に混合用ガスを流すための混合用ガス配管が接続される。混合用ガス配管に混合用ガスの流量を制御する流量制御手段が、試料導入配管に採取された試料の流量を制御する流量制御手段が配置される。このような構成により、採取された試料中の測定対象物質をオンラインでリアルタイムに分析できる。混合用ガスを採取された試料に混合することなく直接 2 次イオン化部の試料導入口に導入して分析できることは言うまでもない。

【0 0 2 1】

固体高分子型燃料電池の正極側のガス排出配管から試料ガスを採取して、混合用ガスとして、アルゴン、ヘリウム、窒素の何れかを使用して、試料ガス中の微量水素を、大気圧化学 2 段イオン源を用いて、試料ガス中の微量水素を、選択的にイオン化し、オンラインでリアルタイムに微量水素を高感度に測定できる。

【0 0 2 2】

【発明の実施の形態】

以下の説明では、検査対象とする系として、固体高分子型燃料電池を例にとって説明する。

【0 0 2 3】

図 3 は、本発明が適用される固体高分子型燃料電池の構成を説明する図である。固体高分子型燃料電池 1 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: P E F C) は、自

動車用及び分散電源として家庭用の燃料電池として開発が進められている。図 3 に示すように、燃料電池の負極側ガス導入配管 2 から、燃料として水素ガスを導入し、負極側ガス出口配管 4 から排出し、正極側ガス導入配管 3 から空気を導入し、正極側ガス出口配管 5 から排出する。

【 0 0 2 4 】

負極側の固体高分子膜（電解質膜）25の触媒作用により、水素分子は水素原子に解離されさらに電子を放出し、生成したプロトン（ H^+ ）が負極側の電極26から正極側の電極26に移動し、空気中の酸素分子と反応し水を生成する。この時、負極側の電極26と正極側の電極26との間に電流が流れる。燃料電池の性能をオンラインで評価するには、負極側ガス導入配管2、負極側ガス出口配管4を流れる水素濃度、正極側ガス導入配管3、正極側ガス出口配管5を流れる酸素、窒素、水分濃度等の測定が必要となる。

【 0 0 2 5 】

燃料電池1の固体高分子膜25の性能の評価では、クロスオーバーリーク量の測定が重要となる。クロスオーバーリークとは、負極側に導入された水素分子が、固体高分子膜25の触媒作用によりプロトンに変換され、膜内を透過し正極側に移動するのではなく、水素分子の状態で膜25内を移動し正極側に漏洩する現象をいう。

【 0 0 2 6 】

正極側に漏れてきた水素分子は、膜25の正極側で空気中の酸素分子と激しく反応し、固体高分子膜25を劣化させ、ますますクロスオーバーリーク量を増大させる。次第に起電力が低下し、燃料電池としての十分な性能を発揮できなくなる。

【 0 0 2 7 】

正極側に漏洩した水素分子の濃度（クロスオーバーリーク量）は、正極側ガス出口配管5を流れるガス中の微量の水素濃度を計測することにより求められる。このクロスオーバーリーク量は、少ない時で数ppmレベルである。燃料電池を動作させた状態でその動作性能をオンラインで評価するための装置には、先に述べたように、ppmオーダーの高感度な検出能が要求される。

【0028】

携帯用コンピュータあるいは携帯電話用に開発が進められている携帯用燃料電池としてダイレクトメタノール型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) がある。DMFCでは、負極側に燃料としてメタノールを導入する。DMFCの性能評価の場合にも、PEFCの場合と同様に、クロスオーバーリークの測定が重要である。DMFCでは、クロスオーバーリークがあると、メタノールが正極側に透過して、酸素分子と激しく反応し膜を劣化させる。

【0029】

従って、DMFCのクロスオーバーリークの測定では、燃料電池を動作させない状態で測定する場合には、正極側ガス導入配管3に窒素、希ガス等の不活性ガスを導入して、正極側ガス出口配管5を流れるガス中に含まれる、正極側にリークした微量メタノールを測定し、燃料電池を動作させた状態で測定する場合は、膜25を透過してきたメタノールは正極側で膜25の触媒作用によりCO₂に変化するので、正極側ガス出口配管5を流れるガス中に含まれる、微量のCO₂をppmオーダーで測定する。

【0030】

図1は、本発明の実施例であり、質量分析装置を用いて燃料電池の排出ガスの分析をオンラインで行なう構成を説明する図である。図3に示したように燃料電池1には、水素ガスを導入する負極側ガス導入配管2、消費されなかった水素ガスを排出する負極側ガス出口配管4、空気を導入する正極側ガス導入配管3、空気を排出する正極側ガス出口配管5が接続されている。

【0031】

正極側ガス出口配管5の分岐部6に試料ガス導入配管7が接続され、試料ガス導入配管7は質量分析装置8に接続される。マスフローコントローラ14が配置された混合用ガス配管9が、試料ガス導入配管7に接続されている。質量分析装置8は、イオン源10、高真空に排気された質量分析部11から構成されている。

【0032】

燃料電池1の正極側ガス出口配管5に排気されたガスの一部又は全量が、水素

のクロスオーバーリークを測定するためにサンプリングされる。サンプリングされたガスは、(1) サンプルガスとしてそのまま質量分析装置 8 に導入されるか、あるいは、(2) 混合用ガス配管 9 から試料ガス導入配管 7 に導入される混合用ガスと混合され、測定対象物質として水素を含むサンプルガスとして質量分析装置に導入される。

【0033】

サンプルガスは、吸引ポンプ 13 によりイオン源 10 に導入される。この時、質量分析装置の感度を安定させるため、サンプルガスのイオン源 10 への導入量を一定にすることが重要である。

【0034】

サンプルガスの流量制御は、次の (1)、(2)、(3) の何れかに配置されるマスフローコントローラにより行なわれる。(1) 分岐部 6 と混合部 33 (後で説明する) との間で、試料ガス導入配管 (図 1 では 7 で示す配管、図 2 では図 1 の分岐部 6 と混合試料ガス導入口 16 とを結ぶ 31 で示す配管) に配置されるマスフローコントローラ 12-1。(2) 混合部 33 とイオン源 (図 2 では 2 次イオン化部 23 で示しているが、図 1 ではイオン源 10 で示している) との間で、試料ガス導入配管 (図 1 では 7 で示す配管、図 2 では図 1 の分岐部 6 と混合試料ガス導入口 16 とを結ぶ 31 で示す配管) に配置されるマスフローコントローラ 12-2。即ち、マスフローコントローラ 12-2 は、図 2 に示すように、混合部 33 と混合試料ガス導入口 16 との間で、試料ガス導入配管に配置される。

(3) イオン源 (図 2 では 2 次イオン化部 23 で示しているが、図 1 ではイオン源 10 で示している) とポンプ 13 との間を結ぶ混合ガス排出配管に配置されるマスフローコントローラ 12-3。即ち、マスフローコントローラ 12-3 は、図 2 に示すように、混合ガス排出口 18 とポンプ 13 との間で、混合ガス排出配管に配置される。

【0035】

正極側ガス出口配管 5 の分岐部 6 から試料ガス導入配管 7 へ流すサンプルガスの流量制御は、試料ガス導入配管 7 に配置されるマスフローコントローラ 12-1 又は 12-2 によって行われる。測定対象物質がマスフローコントローラ 12

ー 1 又は 12-2 内に吸着する可能性が高い場合には、マスフローコントローラ 12-3 を、イオン源 10 とポンプ 13 との間の配管に設置して制御すると良い。

【0036】

イオン源 10 として大気圧化学イオン源 (APCI) を用いる。APCI は、大気中で生成した 1 次イオンから、イオン-分子反応により試料中の微量の測定対象分子を化学的にイオン化する方法であり、選択性及び感度の点で利点があり、イオン化エネルギーが低いため測定対象分子のソフトなイオン化が可能で、フラグメントイオンが生じにくいという特徴をもつ。このため、水素等の低質量数の物質の定量を行う場合に有効である。特に、1 次イオン生成部と 2 次イオン化を行う 2 次イオン化部を分けた 2 段イオン源が水素の測定に有効である。

【0037】

図 2 は、本発明の実施例のイオン源 10 の詳細な構成、試料にガス (混合用ガス) を混合する構成を示す図である。図 2 に示すように、イオン源は、1 次イオン生成部 28 と 2 次イオン化を行う 2 次イオン化部 23 から構成される。2 次イオン化部は 1 次イオン化部よりも負圧に保持される。

【0038】

図 1 に示す分岐部 6 につながる試料ガス導入配管 31 に配置されるマスフローコントローラ 12-1 又は 12-2 によって、あるいは、混合ガス排出口 18 とポンプ 13 との間で、混合ガス排出配管に配置されるマスフローコントローラ 12-3 によって、一定流量に制御された、試料ガス導入配管 31 からのサンプルガスと、混合用ガス導入配管 29 に配置されるマスフローコントローラ 30 によって一定流量に制御された、混合用ガスタンク 32 からの混合用ガスとが、試料ガス導入配管 31 と混合用ガス導入配管 29 が結合されている混合部 33 で、混合される。試料ガスと混合用ガスとが混合された混合試料ガスは、混合試料ガス導入口 16 よりイオン源の 2 次イオン化部 23 に導入される。

【0039】

1 次イオン生成用のガスとして、アルゴン、ヘリウム等の、測定対象となるイオンよりイオン化ポテンシャルの高いガス、あるいは、プロトン親和力の低いガ

すが、1次イオン生成用ガス導入配管15より1次イオン生成部28に導入される。ここでは、アルゴンを用いた例をとって説明する。アルゴンガスは数kVの高電圧に印加された針電極21の近傍でイオン化される(化1)。イオン化を安定させるため、アルゴンガスの導入量は、1次イオン生成用ガス導入配管15に配置したマスフローコントローラ19で一定に制御することが重要である。

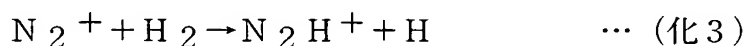
【0040】



生成したアルゴンイオンは、一部のアルゴンガスと共に引き出し電極22の孔を通過し、2次イオン化部23へ導入される。残りのアルゴンガスは1次イオン生成用ガス排出配管17を通して排出されるが、2次イオン化部23へ導入されるアルゴンガスの流量を一定にするため、1次イオン生成用ガス排出配管17に配置されたマスフローコントローラ20で排出するアルゴンガスの流量を一定に制御する。

【0041】

2次イオン化部23では、アルゴンガス及び1次イオン(Ar^+)がサンプルガスと混合され、2次イオン化反応が起きる。測定対象物質として水素を含むサンプルガスが空気又は窒素である場合、測定対象となるイオン(N_2H^+)は、以下のように、(化2)、(化3)の反応により生成される。



生成したイオン N_2H^+ は、細孔24を通して、高真空に排気された質量分析部11に導入され質量分析される。質量分析部に導入されるイオン N_2H^+ の量を増大させるために、針電極21、引き出し電極22、細孔24の順に電位勾配を設け、電位差によりイオンを細孔24に引き込むようにする。

【0042】

2次イオン化部23で混合されたガスは、一部が圧力差により細孔24に導入されるが、残りは混合ガス排出口18を通して排気される。前述のように、サンプルガスの流量についても、マスフローコントローラ12-1又は12-2で一定に制御するか、あるいは、排気側に設置したマスフローコントローラ12-3

によって混合ガス流量を一定に制御して、混合ガス排出口 18 から混合ガスを排気することが重要である。

【0043】

大気圧化学イオン源に必要なサンプル流量は約 $1\text{ L}/\text{min}$ 程度である。前述したように、質量分析装置によるオンライン分析で消費するガス流量は、燃料電池の運転系を乱さないために、できるだけ少ない方が好ましい。

【0044】

図2に示したように、混合用ガス配管 29 から試料ガス導入配管 31 に混合用ガスを導入する。混合用ガスとしては、(化3)の反応を妨げないような、プロトン親和力 (proton affinity) が小さいガス、例えば、アルゴン、ヘリウム、あるいは、窒素そのものも効果的である。このような混合用ガスを試料ガスに混合しても、混合用ガスの存在により (化3) の反応によるイオン化を阻害することが無いため、混合用ガスの混合による測定対象物質の濃度低下の影響を緩和できる。

【0045】

サンプリングされたガスに混合用ガスを混合することによる最大の効果は、燃料電池からサンプリングするガスの流量を少なくできる点にある。大気圧化学イオン源に流すガスの必要な流量は $1\text{ L}/\text{min}$ 程度あれば良い。従って、サンプリングされたガスと混合用ガスと混合した後の総ガス流量で $1\text{ L}/\text{min}$ 程度すれば良いので、例えば、混合ガスの流量を $0.9\text{ L}/\text{min}$ とすれば、燃料電池からサンプリングするガスの流量は、 $0.1\text{ L}/\text{min}$ で良いこととなり、燃料電池の系を乱さずにオンライン分析することが可能となる。即ち、燃料電池 1 の正極側ガス出口配管 5 に排気されたガスからサンプリングするガス流量をできるだけ少なくして、負極側及び正極側を流れるガス流量にできるだけ影響を与えないようにできる。

【0046】

質量分析部 11 で用いる質量分析計としては、4重極型質量分析計、イオントラップ型質量分析計、イオントラップ-TOF型質量分析計、磁場型質量分析計等の質量分析計が適用可能である。以下、4重極型質量分析計を用いて測定した

結果例について説明する。

【0047】

図4は、本発明の実施例において、空気に微量の水素を濃度を変えて添加して測定された水素濃度と S/N の関係を示す図である。図4の縦軸は、 N_2H^+ （質量数 $m/z=29$ ）イオンの信号強度 S に対するノイズ N の比（ S/N ）を示す。図4に示す結果は、サンプルガス流量を $1L/min$ として測定し得られた結果であり、水素濃度が、 $0.5ppm$ の検出限界（ $S/N=3$ ）で高感度に測定できることを示している。

【0048】

図5は、本発明の実施例において、1次イオン生成部から排出するガスの流量と感度の関係を示す図であり、1次イオン生成部28に、1次イオン生成ガスとしてアルゴンガスを導入し、1次イオン生成用ガス排出配管17から排出するアルゴンガスの流量をマスフローコントローラ20で制御して変化させた場合に、水素を $2.5ppm$ 添加した空気を試料ガスとする時に測定された N_2H^+ （質量数 $m/z=29$ ）イオンの信号強度の変動を示す。

【0049】

図5は、1次イオン生成部28にアルゴンガスを $1L/min$ で導入し、2次イオン化部23に試料ガスを $1L/min$ で導入して測定した結果であり、排出するアルゴンガスの流量が、 $0.6L/min$ まではイオンの信号強度は徐々に減少するが、 $0.7L/min$ 付近でイオンの信号強度は増大し、 $0.8L/min$ 付近でピークを持っていえる。排出するアルゴンガスの流量が $0.8L/min$ の時、1次イオン Ar^+ とともに引き出し電極22の孔を通過するアルゴンガスの流量は、 $(1-0.8)L/min=0.2L/min$ である。

【0050】

このことは、引き出し電極22の孔を透過するガス量が、多すぎると、2次イオン化部23で試料ガスが希釈される影響が大きくなり感度が低下し、少なすぎると、1次イオンが引き出し電極22の孔を通過して2次イオン化部23に安定的に供給されにくくなり、2次イオン化部23での2次イオン化の効率が低下することを示している。従って、1次イオンを生成するためのガスが、引出し電極2

2の孔を通過する量は、(0.1~0.3) L/minが適切である。

【0051】

図6は、本発明の実施例において、図1、図3に示す単体の燃料電池セルの複数をスタックとして積層した燃料電池の排出ガスのオンライン分析を行なう構成を説明する図である。図6では、図1に示す分岐部6から質量分析部11までの構成は省略している。図6に示すように、図1と同様にガス配管を分岐する形で質量分析装置に接続し測定することができ、燃料電池スタック27全体としてのリーク量をオンラインで測定して、不良品の燃料電池セルがないかを検査できる。

【0052】

以上の説明では、正極側ガス出口配管5の中のガスをサンプリングしてクロスオーバーリークを測定する構成及び方法について説明したが、これと同様な構成及び方法により、分岐部6を、負極側ガス導入配管2、正極側ガス導入配管3、負極側ガス出口配管4に設けて、試料ガス導入配管7を分岐部6に接続して、これら配管2、3、4の中のガスをサンプリングして分析することができる。特に、DMFCの場合には、負極側に燃料としてメタノールと水分を供給するが、中間生成物であるギ酸やホルムアルデヒドを測定する場合には、負極側ガス出口配管4に設けられる分岐部6に接続される試料ガス導入配管7には、液状の中間生成物が流れるが、質量分析装置への試料ガス導入配管7を加熱して中間生成物を気化させ、質量分析装置8に導いて測定を行うことができる。

【0053】

このようにして、燃料電池のクロスオーバーリークの検出だけではなく、負極側及び正極側で燃料電池へ導入するガス中の不純物、負極側で燃料電池から排出されるガス中の不純物の検出を、燃料電池を動作させた状態で、燃料電池の運転系を乱すことなくオンラインで高感度に行なうことができる。

【0054】

本発明の質量分析装置では、燃料電池の出口ガス中の微量のリークガスを高い検出限界で高感度に測定できるので、燃料電池の製造における検査工程で電解質膜の劣化、欠陥をオンラインでモニタする燃料電池検査システムを構築すること

ができる。電解質膜は、燃料電池の性能、耐久性、寿命を左右する燃料電池の重要な構成要素である。

【0055】

本発明では、試料の前処理を必要とせず、サンプリングされた燃料電池の入口ガス、出口ガスを直接又は混合用ガスを混合した後に、イオン-分子反応を効率的に行なう大気圧化学2段イオン源に導入し、高選択、高感度でイオン化して分析し、高速な測定が可能である。また、分析に消費するガスの流量は0.1 L/min程度と少なく、燃料電池の系を乱すことなく測定が可能である。

【0056】

本発明による質量分析装置を用いた検査装置を用いて、自動車用燃料電池の検査を以下のようにして行うこともできる。即ち、燃料電池用燃料補給ステーション、例えば、水素ガスステーションで燃料貯蔵装置に燃料を補給中に、燃料電池の出口ガス中のクロスオーバーリークを検査することにより、燃料電池の検査を行えば、ドライバーに燃料電池の修理、交換の必要性の有無を知らせることができる。燃料の補給中に検査ができるので、検査のための余分な時間を割く必要がなく、ドライバーにとっても好都合である。

【0057】

【発明の効果】

本発明によれば、少ない流量の試料ガス中の不純物の検出を高感度に行なう質量分析装置を提供でき、検査対象とする系をできるだけ乱さずに検査対象とする系から試料をサンプリングして分析を行なうことができ、例えば、検査対象を燃料電池として、燃料電池のクロスオーバーリークの検出、燃料電池への導入ガス中の不純物、燃料電池からの排出ガス中の不純物の検出を、燃料電池を動作させた状態で燃料電池の運転系を乱すことなくオンラインで高感度に行なう質量分析装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例であり、質量分析装置を用いて燃料電池の排出ガスの分析をオンラインで行なう構成を説明する図。

【図 2】

本発明の実施例のイオン源の詳細な構成、試料にガスを混合する構成を示す図を示す図。

【図 3】

本発明が適用される固体高分子型燃料電池の構成を説明する図。

【図 4】

本発明の実施例において、空気に微量の水素を濃度を変えて添加して測定された水素濃度と S/N の関係を示す図。

【図 5】

本発明の実施例において、1 次イオン生成部から排出するガスの流量と感度の関係を示す図。

【図 6】

本発明の実施例において、単体の燃料電池セルを複数積層した燃料電池の排出ガスの分析を行なう構成を説明する図。

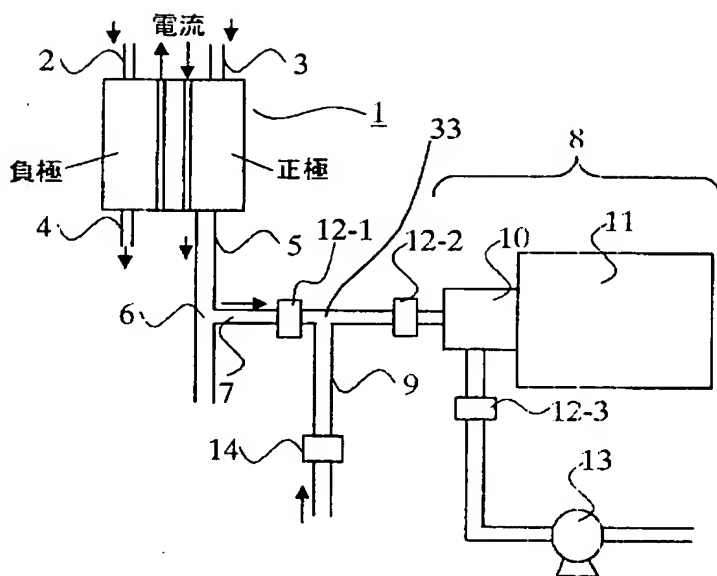
【符号の説明】

1…燃料電池、2…負極側ガス導入配管、3…正極側ガス導入配管、4…負極側ガス出口配管、5…正極側ガス出口配管、6…分岐部、7、31…試料ガス導入配管、8…質量分析装置、9…混合用ガス配管、10…イオン源、11…質量分析部、12-1、12-2、12-3…マスフローコントローラ、13…吸引ポンプ、14、19、20、30…マスフローコントローラ、15…1 次イオン生成用ガス導入配管、16…混合ガス導入口、17…1 次イオン生成用ガス排出配管、18…混合ガス排出口、21…針電極、22…引き出し電極、23…2 次イオン化部、24…細孔、25…電解質膜、26…電極、27…燃料電池スタック、28…1 次イオン生成部、29…混合ガス用導入配管、32…混合ガスタンク、33…混合部。

【書類名】 図面

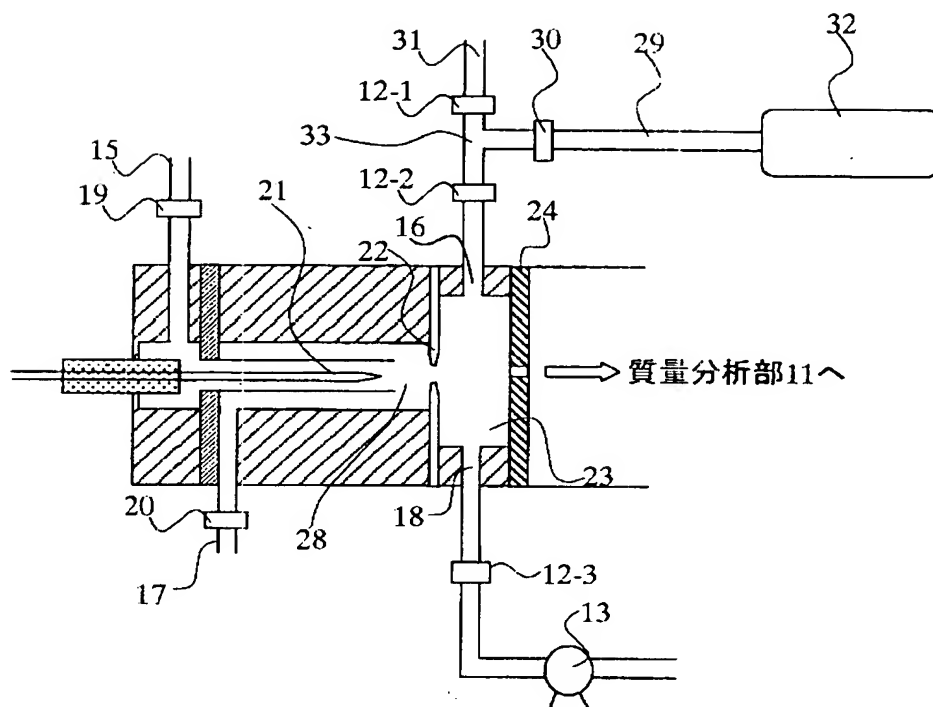
【図 1】

図 1



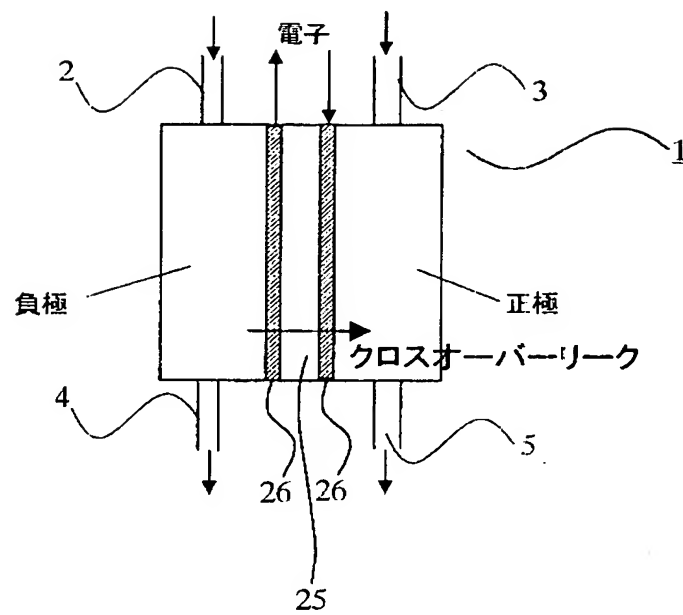
【図 2】

図 2



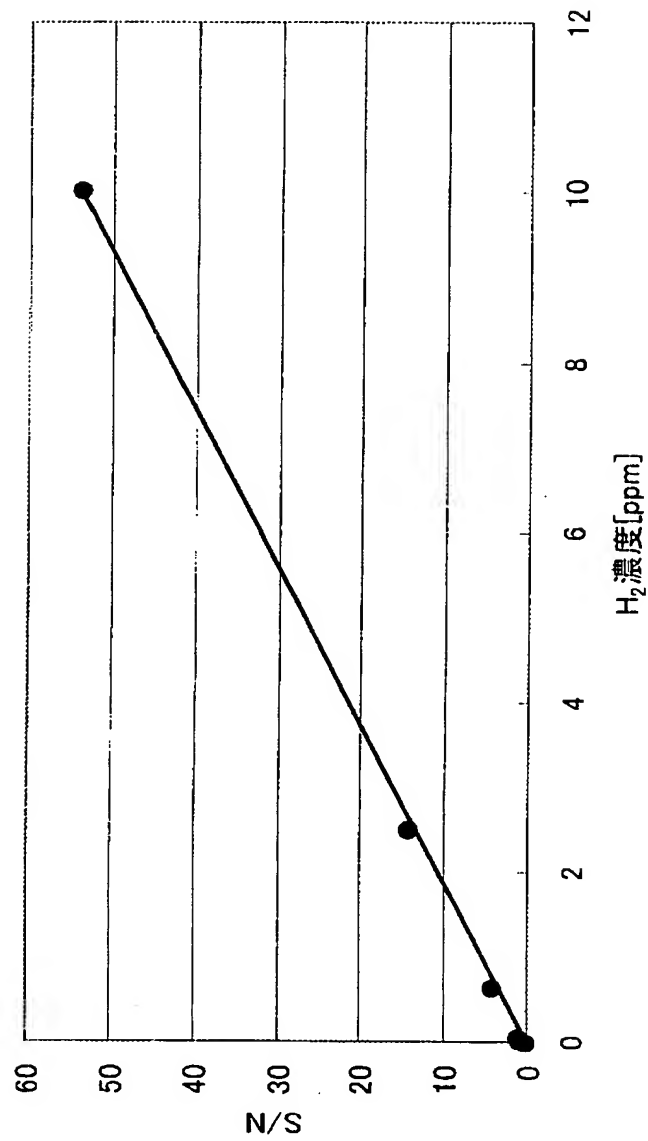
【図 3】

図 3



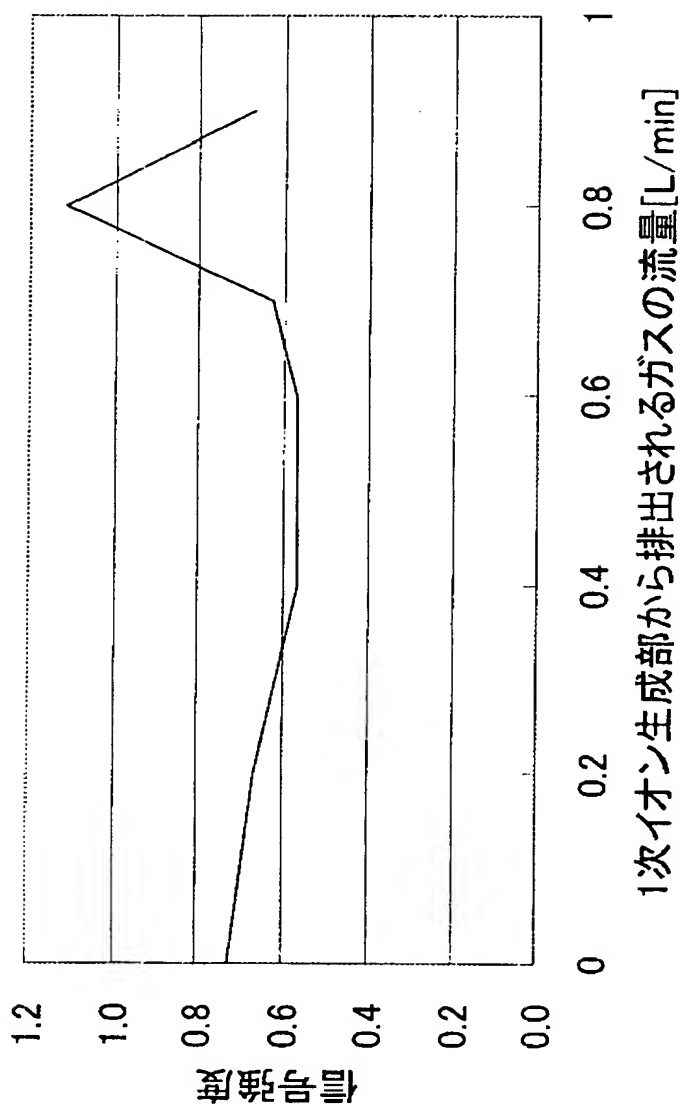
【図 4】

図 4



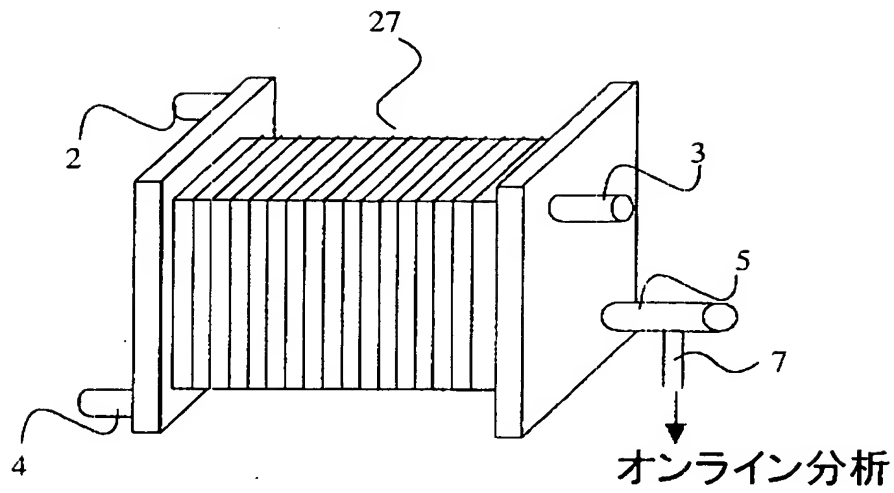
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少ない流量の試料ガス中の不純物の検出を行なう質量分析装置を提供する。

【解決手段】 一次イオン生成用ガスの放電により一次イオンを生成する 1 次イオン生成部 2 8 と一次イオンと試料との反応により試料のイオンを生成する 2 次イオン化部 2 3 とを具備する大気圧化学イオン源と、生成されたイオンの質量分析を行う質量分析部 1 1 と、2 次イオン化部に導入する試料に混合用ガスを混合する混合部 3 3 と、混合部に流す混合用ガス、試料の流量を制御する手段 3 0、1 2 - 1 又は 1 2 - 2 とを有し、試料と混合用ガスとが混合された混合ガスが 2 次イオン化部に導入され、試料がイオン化される。

【効果】 不純物の検出を高感度にできる。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 4 6 8 4
受付番号	5 0 2 0 1 6 8 6 8 7 2
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月 8日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 4 6 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 1 0 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地
株式会社日立製作所